

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09255686
 PUBLICATION DATE : 30-09-97

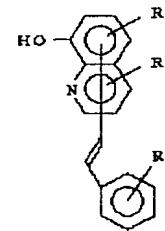
APPLICATION DATE : 26-03-96
 APPLICATION NUMBER : 08096248

APPLICANT : KEMIPURO KASEI KK;

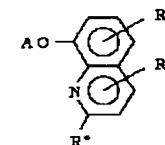
INVENTOR : TAKEDA TAKASHI;

INT.CL. : C07F 3/06 C07D215/24 C07D215/30
 C09B 23/00 C09K 11/06

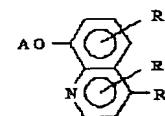
TITLE : STYRYL-8-HYDROXY-QUINOLINES
 AND PRODUCTION OF THE SAME



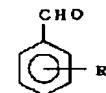
I



II



III



IV

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compounds giving a metal complex useful as a luminescent material, an electronic transferring material and a luminescent material combinedly using as an electronic transferring material by condensing 2-alkyl-8-hydroxy-quinolines with an aromatic aldehyde.

SOLUTION: The objective styryl-8-hydroxy-quinoline (e.g. 2-styryl-8-hydroxy- quinoline) is expressed by formula I [R¹-R³ are each H, an alkyl, an alkoxy, a dialkylamino, cyano, a halogen, a (substituted) phenyl or a (substituted) diphenyl] and is useful as a ligand, etc., of a metal complex such as a luminescent material, an electronic transferring material and a luminescent material combinedly using as an electronic transferring material. The compound is obtained by reacting 8-hydroxy-(2 or 4)-alkyl-quinolines of formulae II or III (A is H, a protecting group for a hydroxyl group; R⁴ is methyl, ethyl or propyl) with an aromatic aldehyde of formula IV, and deprotecting in the case of having a protecting group.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-255686

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 F 3/06
C 0 7 D 215/24
215/30
C 0 9 B 23/00

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 7 F 3/06
C 0 7 D 215/24
215/30
C 0 9 B 23/00

技術表示箇所
J
L

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平8-96248

(22)出願日

平成8年(1996)3月26日

(71)出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号

(72)発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72)発明者 福岡 直彦

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

(72)発明者 武田 孝

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

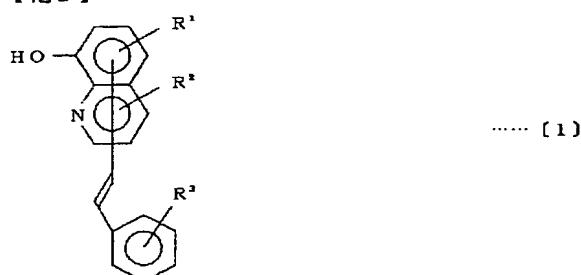
(54)【発明の名称】スチリル-8-ヒドロキシーキノリン類とその製法

(57)【要約】

【課題】発光材料として有用な金属錯体を形成するのに適した新規なスチリル-8-ヒドロキシーキノリン類、その金属錯体およびその製法の提供。

【解決手段】下記一般式〔1〕

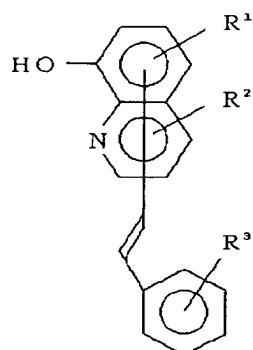
【化1】



(式中、R¹、R²およびR³は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもある、フェニル基またはジフェニル基よりなる群から独立して選ばれた基である)
で示されるスチリル-8-ヒドロキシーキノリン類。

【特許請求の範囲】

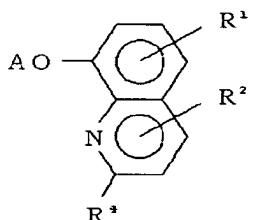
【請求項1】 下記一般式〔1〕



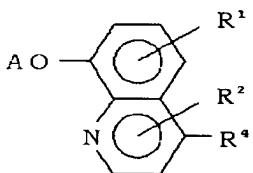
(式中、R¹、R²およびR³は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもある、フェニル基またはジフェニル基よりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるスチリル-8-ヒドロキシーキノリン類。

【化1】

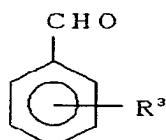
.....〔1〕



または下記一般式〔3〕



(前記2つの式中、R¹とR²は前記と同一であり、R⁴は、メチル、エチルおよびプロピルよりなる群から選ばれた基であり、Aは水素または水酸基用保護基である)



(式中、R³は前記と同一である)で示される芳香族アルデヒドとを反応させ、Aが保護基の場合はこれをとり

【請求項2】 前記請求項1記載のスチリル-8-ヒドロキシーキノリン類の金属錯体。

【請求項3】 下記一般式〔2〕

【化2】

.....〔2〕

【化3】

.....〔3〕

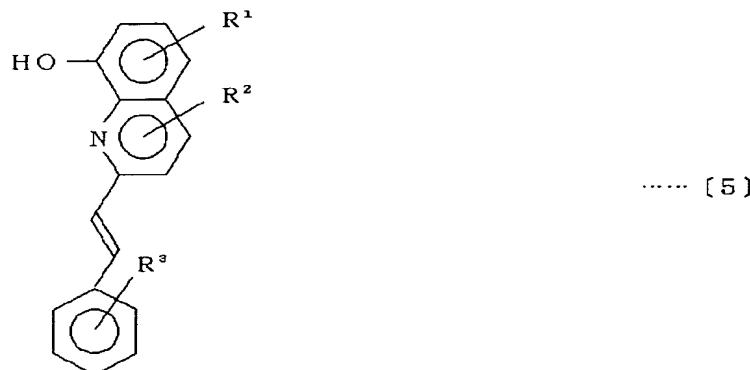
で示される8-ヒドロキシ-2または4-アルキル-キノリン類と、下記一般式〔4〕

【化4】

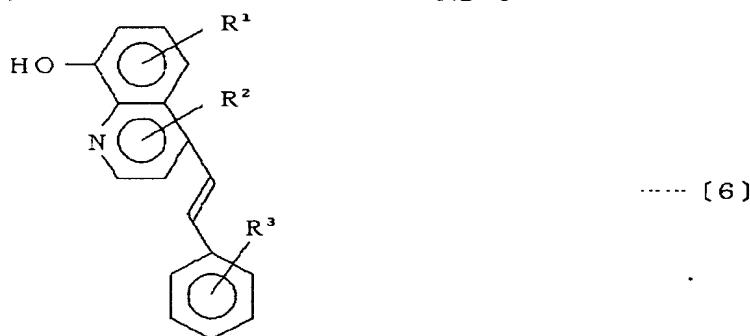
.....〔4〕

はずすことを特徴とする下記一般式〔5〕

【化5】



または、下記一般式〔6〕



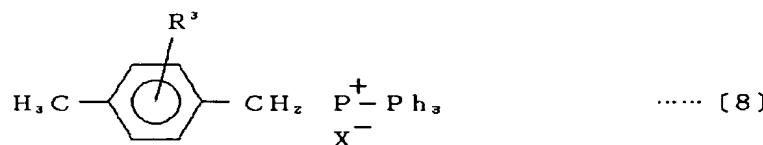
(式中、R¹、R²およびR³は、前記と同一である)で示されるスチリル-8-ヒドロキシーキノリン類の製法。

【請求項4】 下記一般式〔7〕
【化7】



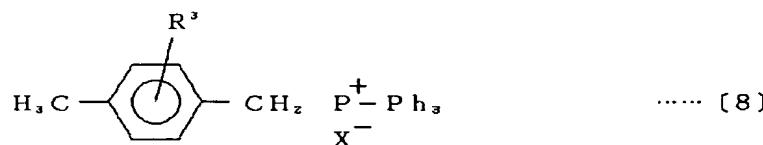
(式中、R¹、R²は、前記と同一である)で示されるホルミル-8-ヒドロキシーキノリン類と下記一般式

〔8〕
【化8】

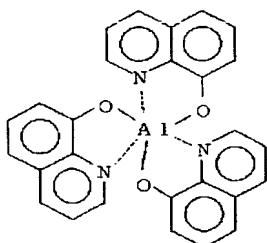


(式中、R³は、前記と同一であり、Xはハロゲン、P hはフェニル基である)で示されるトリフェニルホスホニオアルキル置換トリルハライドとを反応させ、Aが保護基の場合はこれをとりはずすことを特徴とする請求項1記載のスチリル-8-ヒドロキシーキノリン類の製法。

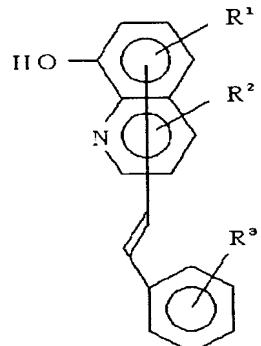
【0002】
【従来技術】従来、下記式
【化9】



【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、新規なスチリル-8-ヒドロキシーキノリン類とその製法に関する。

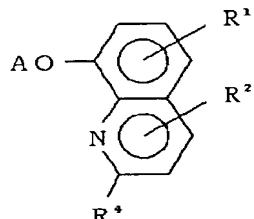


で示される(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(A1Q)が有機EL素子の発光材料として広く使用されているが、色素系の発光材料に比べて錯体系の発光材料は

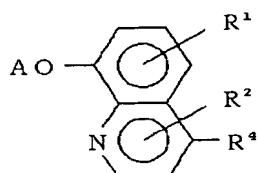


(式中、R¹、R²およびR³は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもある、フェニル基またはジフェニル基よりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるスチリル-8-ヒドロキシキノリン類に関する。

【0005】本発明の第二は、前記請求項1記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の金属錯体に関する



または下記一般式〔3〕



(前記2つの式中、R¹とR²は前記と同一であり、R⁴は、メチル、エチルおよびプロピルよりなる群から選ばれた基であり、Aは水素または水酸基用保護基である)

少ない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、発光材料として有用な金属錯体を形成するのに適した新規なスチリル-8-ヒドロキシキノリン類、その金属錯体およびその製法を提供する点にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、下記一般式〔1〕

【化10】

……〔1〕

る。

【0006】本発明の第三は、8-ヒドロキシキノリン類の2位または4位にスチリル基を導入するのに適した極めて簡単な製法に関するものである。

【0007】すなわち、本発明の第三は、下記一般式〔2〕

【化11】

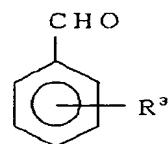
……〔2〕

【化12】

……〔3〕

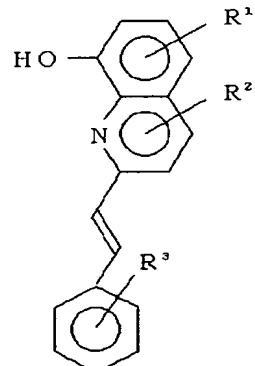
で示される8-ヒドロキシ-2または4-アルキルキノリン類と、下記一般式〔4〕

【化13】



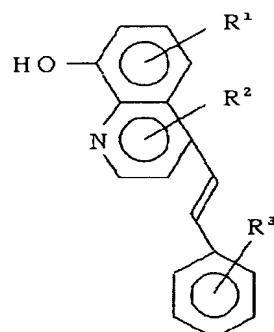
…… [4]

(式中、R³は前記と同一である)で示される芳香族アルデヒドとを反応させ、Aが保護基の場合はこれをとり



…… [5]

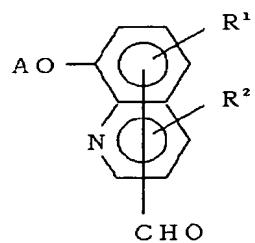
または、下記一般式〔6〕



【化15】

…… [6]

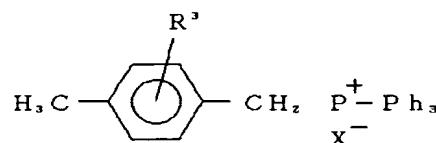
(式中、R¹、R²およびR³は、前記と同一である)で示されるスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の製法に関する。



…… [7]

【0008】本発明の第四は、下記一般式〔7〕
【化16】

(式中、R¹、R²は、前記と同一である)で示されるホルミル-8-ヒドロキシキノリン類と下記一般式〔8〕



…… [8]

【化17】

(式中、R³は、前記と同一であり、Xはハロゲン、Phはフェニル基である)で示されるトリフェニルホスホニオアルキル置換トリルハライドとを反応させ、Aが保

護基の場合はこれをとりはずすことを特徴とする請求項1記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の製法に関する。

【0009】前記アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基におけるアルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシルなどを挙げることができ、フェニル基またはジフェニル基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基またはハロゲンであることができ、これらのアルキルは前記と同一のものを挙げることができる。

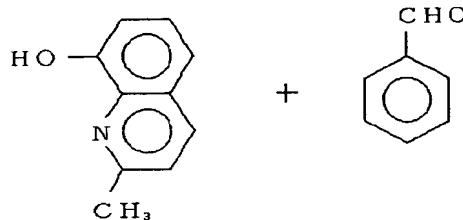
【0010】前記錯体を形成するための金属としては、Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Ga, In, Sc, Yおよび希土類金属を挙げることができる。

【0011】前記製法においては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酢酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水酪酸などの有機酸無水物の存在下に実施することができる。また、もう1つの手段としては有機溶媒中において有機塩基の存在下に実施することができる。前記有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシリレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、メチレン、ニトロベンゼンなどの芳香族系溶媒であり、とりわけキシリレンが好ましい。前記有機塩基としては、モノ-, ジ-, トリーアルキルアミン(アルキルとしてはエチルかブチルが好ましい)、ビペリジンのような脂環式アミン、ビリジンのような芳香族アミンを挙げることができるが、とりわけエタノールアミン類が好ましい。

【0012】前記酸無水物を用いる反応においては、前記酸無水物に加えて、酢酸のような有機酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどを存在させることができが好ましい。とくにこれらの無水物が好ましい。これにより目的生成物の収率を向上することができる。

【0013】前記保護基としては、メチル基、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、tert-ブチル基、トリチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシエチル基、メトキシメチル基などを挙げることができる。

【0014】本発明の反応は、水が発生する反応であ



り、外部の温氣は好ましくないため、反応系の冷却系に塩化カルシウムなどの乾燥剤を挿入したりして、水分を除去することが好ましい。好ましくは、窒素雰囲気下、とくに窒素気流下で行うことが望ましい。反応温度は、有機酸無水物使用の場合は、通常80~139°C、好ましくは95~105°C、有機塩基を使用する場合は、通常50~150°C、好ましくは130~145°C、とくに好ましくは138~141°Cである。

【0015】本発明において、一般式〔1〕で示されるスチリル-8-ヒドロキシキノリン誘導体を錯体化する方法は、一般的錯体形成方法を転用することができる。たとえば、相当する金属のハロゲン化物の水溶液あるいは有機酸たとえば酢酸の金属塩と一般式〔1〕で示される化合物の有機溶媒溶液とを混合することにより錯体を形成することができる。

【0016】

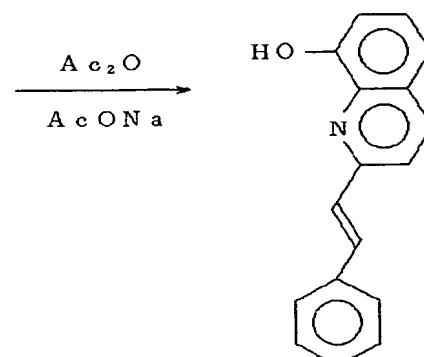
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0017】実施例1

メカニカルスターーラー、水冷却管、水銀温度計のついた1リットルの4つ口コルベに、8-ヒドロキシキノリン95.5g(0.6mol)、ベンズアルデヒド53.0g(0.5mol)、無水酢酸306.5g、無水酢酸ナトリウム8.2g(0.1mol)を入れ、オイルバス上において100°Cで24時間反応させた。反応式を示せば下記のとおりである。反応後、室温に冷却し、析出した結晶を吸引、汎過により分離した。この結晶をクロロホルム200mlに溶かし、これに水100mlを加え、ついで10%希アンモニア水で中和した。中和後、さらに水100mlで2回洗浄し、分液後クロロホルムを減圧下に回収し、黄色結晶77gを回収した。さらにこの結晶にメタノール500mlで再結晶を行ない、黄色結晶の2-スチリル-8-ヒドロキシキノリン71.3gを得た。収率57.1%、融点104.8~105.6°C。

【0018】

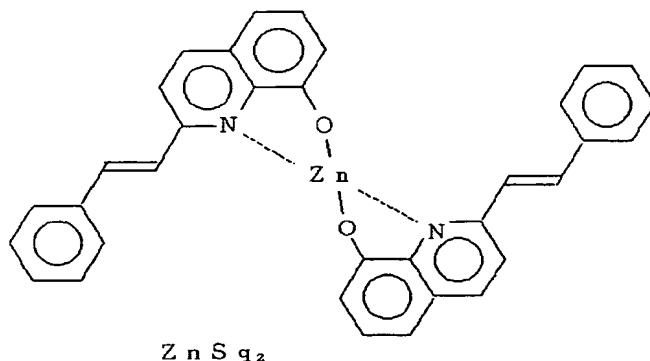
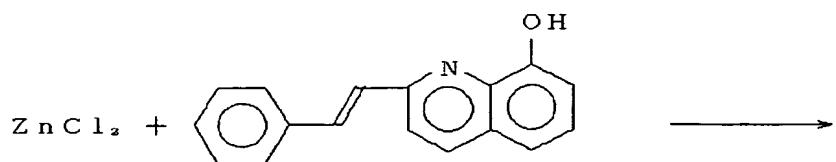
【化18】



【0019】ビス(2-スチリル-8-キノリノラト)

亜鉛(II)錯体(ZnS₂)の合成

【化19】



塩化亜鉛 (5 mmol、0.683 g) を水に、2-スチリル-8-ヒドロキシキノリン (10 mmol、2.77 g) をテトラヒドロフラン (THF) にそれぞれ溶解させ、水溶液中に THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後 15 分間攪拌を続けた。この時点でかなり析出が起こっている。その後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。その懸濁液をガラスフィルターを用いて汎過し、粗結晶 (2.23 g、80.0%) を得た。精製はトレインサブリメーション法を用いた昇華精製によって行った (65.5%)。最終収率 52.4%。

ZnS_{q2} の元素分析データ : C₃₄H₂₄N₂O₂Zn
計算値, C: 73.20, H: 4.34, N: 5.0
2;

実測値, C: 72.99, H: 4.28, N: 5.05
この金属錯体はオレンジ色の発光材料として有用であつ

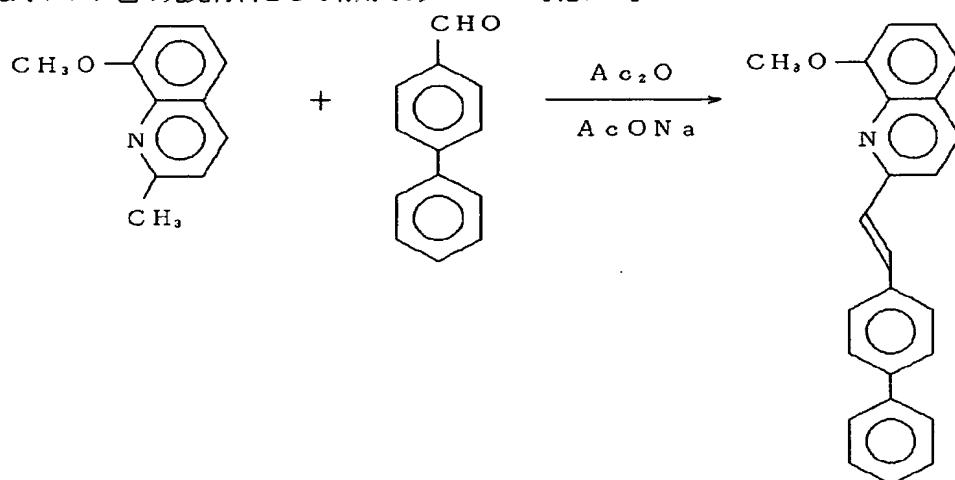
た。

【0020】実施例2

メカニカルスターーラー、水冷却管、水銀温度計のついた 300 ml の4つ口コルベンに、8-メトキシキノリン 24.8 g (144.1 mmol)、p-フェニルベンズアルデヒド 25.0 g (137.2 mmol)、無水酢酸 73.4 g、無水酢酸ナトリウム 2.4 g (29.2 mmol) を入れ、オイルバス上において 100°C で 24 時間反応させた。反応式を示せば下記のとおりである。反応後、室温に冷却し、析出した結晶を吸引、汎過により分離した。この結晶を酢酸臭がなくなるまでエタノールで洗浄し、淡黄褐色の目的物 36.9 g を得た。収率 78.3%、融点 183.7~185.0°C。

【0021】

【化20】



【0022】つぎに、前記保護基であるメチル基をとり

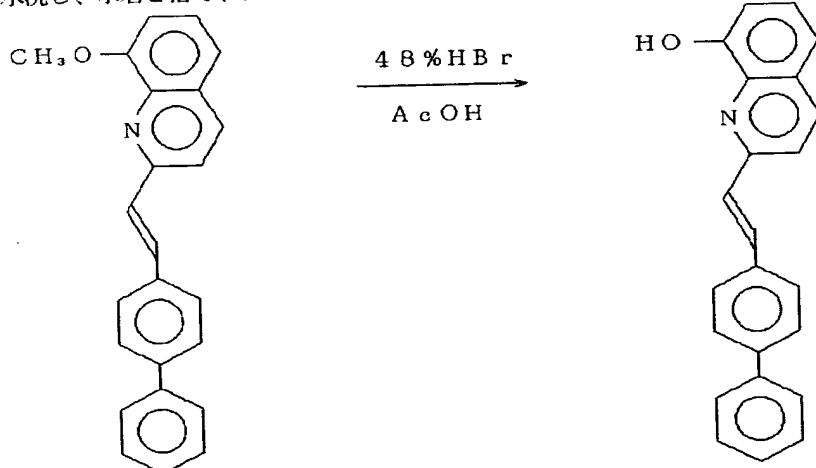
はずす。すなわち、メカニカルスターーラー、水冷却管、

水銀温度計のついた500mlの4つ口フラスコに、47%溴化水素酸172.1g(1.0mol)、冰酢酸130mlおよび先に得られたキノリン系化合物45.0g(0.15mol)を入れ、オイルバス上において100°Cで24時間反応させた。反応式を示せば下記のとおりである。反応後、室温に冷却し、析出した結晶を吸引、沪過により分離した。この結晶をクロロホルム1000mlと水600mlに加え、ついで10%希アソニニア水で中和した。中和後、クロロホルム層を分液し、水400mlで水洗し、水層を捨て、クロロホルム

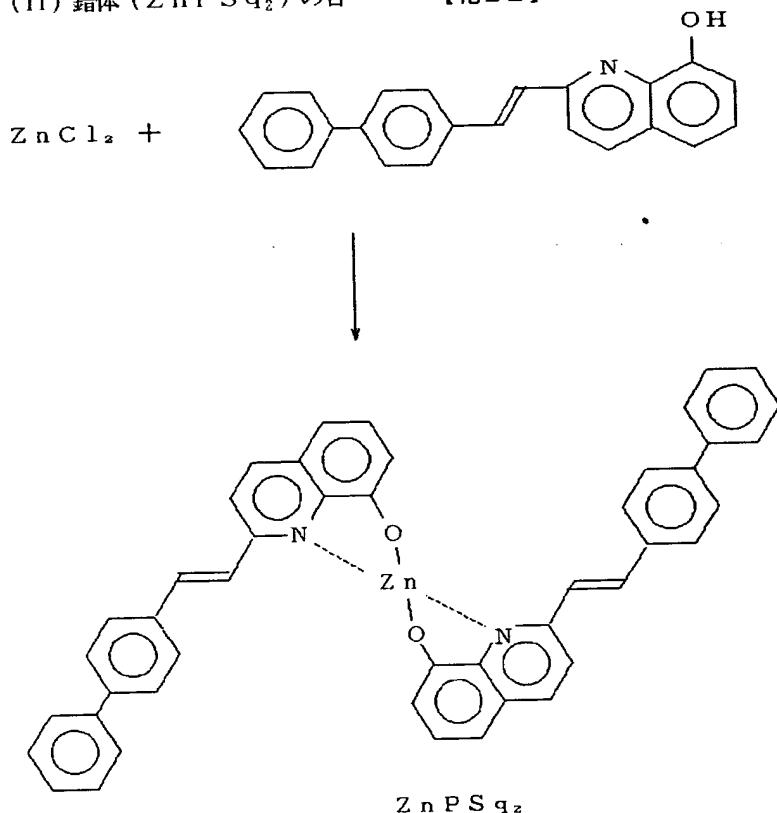
層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、減圧下にクロロホルムを回収し、44.0gの残渣を得た。この残渣にn-ブタノール650mlおよび活性炭15gを加え、加熱溶解し、熱いうちに沪過し、ついで冷却により結晶を生成させ、結晶を沪別し、ブタノール臭がなくなるまでメタノールで洗浄し、23.8gの淡黄色の2-(4-フェニルスチリル)-8-ヒドロキシキノリンを得た。

【0023】

【化21】



【0024】ビス[2-(4-フェニルスチリル)-8-キノリノラト]亜鉛(II)錯体($ZnPSq_2$)の合

成
【化22】

塩化亜鉛（3mmol、0.41g）を水に、2-(4-フェニルスチリル)-8-ヒドロキシキノリン（6mmol、1.94g）をTHFにそれぞれ溶解させ、水溶液中にTHF溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後15分間攪拌を続けた。この時点できり析出が起こっている。その後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。その懸濁液をガラスフィルターを用いて汎過し、粗結晶（1.83g、86.3%）を得た。精製はトレインサブリメーション法を用いた昇華精製によって行った（14.7%）。最終収率12.7%。

$ZnPSq_2$ の元素分析データ： $C_{46}H_{32}N_2O_2Zn$
計算値、C: 77.80, H: 4.54, N: 3.95；

実測値、C: 77.65, H: 4.62, N: 3.92
この金属錯体はオレンジ色の発光材料として有用であった。

【0025】実施例3

2-メチル-8-メトキシキノリン（0.26mol、45.0g）とp-(N,N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド（0.21mol、32.0g）とを工業用キシレン200mlに溶かし、これにエタノールアミン4.5mlを加え、還流下24時間反応させた。反応後キシレンを回収し、得られた残渣114.2gに対し、エタノール240mlおよび水60mlを加え、再結晶を行い、29.6gの2-p-(N,N-ジメチルアミノスチリル)-8-メトキシキノリン結晶を得た（収率46.3%）。前記化合物の脱メチル化は、実施例2の脱メチル化と同様にして42時間行った。収率は48%であった。得られた2-p-(N,N-ジメチルアミノスチリル)-8-ヒドロキシキノリンの融点は161～162°C（リグロインより）であった。前記化合物のZn錯体を実施例2と同様にして行ったところビス[2-p-(N,N-ジメチルアミノスチリル)-8-キノリノラト]亜鉛(II)錯体が得られた。

【0026】実施例4

2-スチリル-8-キノリノラトーナトリウム(I)錯体($NaPSq_2$)の合成
水酸化ナトリウム（4mmol、0.16g）を水に、2-スチリル-8-ヒドロキシキノリン（4mmol、1.00g）をTHFに、それぞれ溶解させた。そし

て、水溶液中にTHF溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後15分間攪拌した。この時点でかなり析出が起こっている。この懸濁液をガラスフィルターを用いて汎過し、粗結晶（0.88g、81.3%）を得た。精製はトレインサブリメーション法を用いた昇華精製によって行った（19.8%）。最終収率16.7%。 Na はOH基の個所にONaの形で導入されている。

$NaPSq_2$ の元素分析データ： $C_{17}H_{12}NONa$
計算値、C: 75.83, H: 4.86, N: 5.20；

実測値、C: 75.64, H: 4.91, N: 5.18
【0027】実施例5

2-(4-フェニルスチリル)-8-キノリノラトーナトリウム(I)錯体($NaPSq_2$)の合成
水酸化ナトリウム（4mmol、0.16g）を水に、2-(4-フェニルスチリル)-8-ヒドロキシキノリン（4mmol、1.32g）をTHFに、それぞれ溶解させた。そして、水溶液中にTHF溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後15分間攪拌した。この時点できり析出が起こっている。この懸濁液をガラスフィルターを用いて汎過し、粗結晶（1.20g、85.4%）を得た。精製はトレインサブリメーション法を用いた昇華精製によって行った（16.6%）。最終収率14.3%。

Na はOH基の個所にONaの形で導入されている。

$NaPSq_2$ の元素分析データ： $C_{23}H_{16}NONa$
計算値、C: 78.67, H: 4.59, N: 3.99；

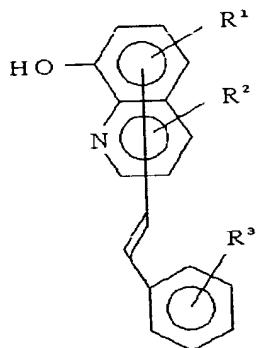
実測値、C: 78.63, H: 4.62, N: 4.03
【0028】

【効果】本発明により、発光材料、電子輸送材料および発光材料兼電子輸送材料としての有用性が大いに期待される新規なスチリル-8-ヒドロキシキノリンを提供することができた。本発明により、新規化合物を製造するための新しい方法が提供できた。とくに請求項2の製法は、ホルミル化物を経由することなく目的物を製造することができるので、そのメリットは極めて大きい。

【0029】以下に、本発明の実施態様項を列挙する。

1. 下記一般式〔1〕

【化23】

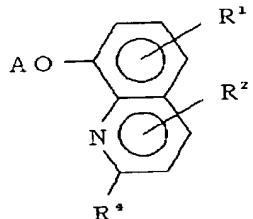


..... [1]

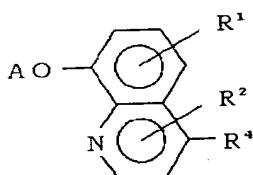
(式中、R¹、R²およびR³は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ハロゲンおよび置換基を有することもある、フェニル基またはジフェニル基よりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるスチリル-8-ヒドロキシキノリン類。

2. 前項1記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の金属錯体。

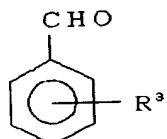
3. 前記金属が遷移金属ではないものである前項2記載



または下記一般式〔3〕



(前記2つの式中、R¹とR²は前記と同一であり、R⁴は、メチルーエチルおよびプロピルよりなる群から選ばれた基であり、Aは水素または水酸基用保護基である)



(式中、R³は前記と同じである)で示される芳香族アルデヒドとを反応させ、Aが保護基の場合はこれをとり

のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の金属錯体。

4. 前記金属がLi, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Ga, In, Sc, Yおよび希土類金属よりなる群から選ばれたものである前項3記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の金属錯体。

5. 下記一般式〔2〕

【化24】

..... [2]

【化25】

..... [3]

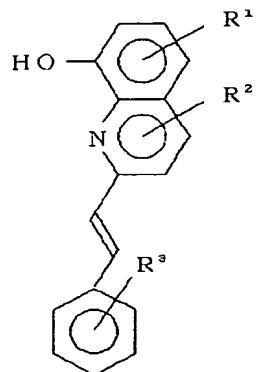
で示される8-ヒドロキシ-2または4-アルキルキノリン類と、下記一般式〔4〕

【化26】

..... [4]

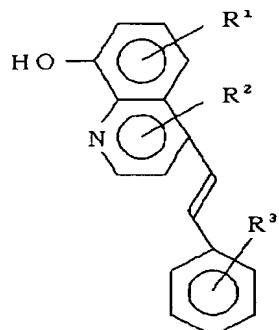
はずすことを特徴とする下記一般式〔5〕

【化27】



..... [5]

または、下記一般式〔6〕



【化28】

..... [6]

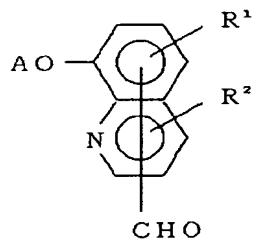
(式中、R¹、R²およびR³は、前記と同一である)で示されるスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の製法。

6. 前記反応が、無水酢酸の存在下で行われるものである前項5記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の製法。

7. 前記反応が、無水酢酸および酢酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の存在下で行われるものである前項5記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の製法。

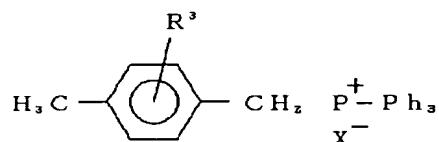
8. 下記一般式〔7〕

【化29】



..... [7]

(式中、R¹、R²は、前記と同一である)で示されるホルミル-8-ヒドロキシキノリン類と下記一般式〔8〕



..... [8]

【化30】

(式中、R³は、前記と同一であり、Xはハロゲン、P hはフェニル基である)で示されるトリフェニルホスホニオアルキル置換トリルハライドとを反応させ、Aが保護基の場合はこれをとりはずすことを特徴とする前項1記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の製法。

9. 前記反応が無水酢酸の存在下に行われるものである

前項8記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の製法。

10. 前記反応が無水酢酸および酢酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の存在下に行われるものである前項8記載のスチリル-8-ヒドロキシキノリン類の製法。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
C O 9 K 11/06

識別記号

庁内整理番号

F 1
C O 9 K 11/06

技術表示箇所
Z